

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87729

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>C 0 8 F 10/00  
2/34

識別記号

F I

C 0 8 F 10/00  
2/34

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-246704  
(22) 出願日 平成8年(1996) 9月18日

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区豊が岡三丁目2番5号  
(72) 発明者 八 森 俊 己  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 木 岡 康  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 関明田 盛 裕  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

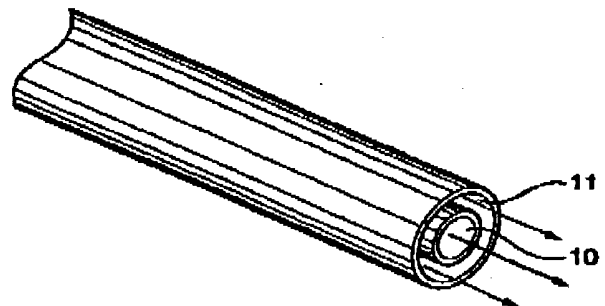
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの気相重合方法、固体触媒成分供給装置および流動層反応器

(57) 【要約】

【課題】 高活性触媒を供給しても触媒供給ノズルを閉塞することなく、また流動層中に局所的な反応を生じにくく、気相重合を長期間安定して実施しうることが出来るオレフィンの気相重合方法、このようなオレフィンの気相重合を可能にする触媒供給用ノズルおよび流動層反応器の提供。

【解決手段】 固体触媒成分を含む重合体粒子が流動状態に保たれている流動層反応器にオレフィンを供給して気相重合反応によってポリオレフィンを製造するに際して、固体触媒成分と液状不活性媒体とを接触させた後10分以内に流動層反応器に供給してオレフィンの重合反応を行なうか、あるいは固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給しながら固体触媒成分を供給口から流動層反応器に供給してオレフィンの気相重合反応を行なう。



(2)

特開平10-87729

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】固体触媒成分を含む重合体粒子が流動状態に保たれている流動層反応器にオレフィンを供給して気相重合反応によってポリオレフィンを製造するに際して、

固体触媒成分と液状不活性媒体とを接触させた後10分以内に流動層反応器に供給してオレフィンの重合反応を行なうことを特徴とするオレフィンの気相重合方法。

【請求項2】固体触媒成分を含む重合体粒子が流動状態に保たれている流動層反応器にオレフィンを供給して気相重合反応によってポリオレフィンを製造するに際して、

固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給しながら固体触媒成分を供給口から流動層反応器に供給してオレフィンの重合反応を行なうことを特徴とするオレフィンの気相重合方法。

【請求項3】多重管の内管ノズルから固体触媒成分を流動層反応器に供給し、

不活性媒体を多重管の外管ノズルから流動層反応器に供給して、

固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給することを特徴とする請求項2に記載のオレフィンの気相重合方法。

【請求項4】固体触媒成分を触媒供給管を介して流動層反応器に供給するとともに、該触媒供給管の先端部に、

不活性媒体を不活性媒体供給管から供給して、

固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給することを特徴とする請求項2に記載のオレフィンの気相重合方法。

【請求項5】不活性媒体は、ガス、液体またはミストであることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のオレフィンの気相重合方法。

【請求項6】固体触媒成分を不活性ガスを搬送ガスとして触媒供給管を介して供給することを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のオレフィンの気相重合方法。

【請求項7】オレフィンガスを気相重合させるための流動層反応器に、オレフィン重合用固体触媒成分を供給するための固体触媒成分供給装置であって、

前記流動層反応器の周壁に触媒供給口を開設するとともに、前記触媒供給口近傍に不活性媒体供給口を開設して、固体触媒成分とともに不活性媒体を流動層反応器内に供給するように構成したことを特徴とする固体触媒成分供給装置。

【請求項8】前記触媒供給口の周囲に複数の不活性媒体供給口が開設されていることを特徴とする請求項7に記載の固体触媒成分供給装置。

【請求項9】前記触媒供給口に触媒供給ノズルが配設されるとともに、不活性媒体供給口に不活性媒体供給ノズルが配設されていることを特徴とする請求項7または8に記載の固体触媒成分供給装置。

【請求項10】オレフィンガスを気相重合させるための流動層反応器に、オレフィン重合用固体触媒成分を供給するための固体触媒成分供給装置であって、

前記流動層反応器の周壁に触媒供給口を開設するとともに、前記触媒供給口に多重管ノズルを配設して、該多重管ノズルの内管ノズルから固体触媒成分を、外管ノズルから不活性媒体を供給するように構成したことを特徴とする固体触媒成分供給装置。

【請求項11】前記多重管ノズルの最外管ノズルから最内管ノズルにかけてそれぞれ、不活性媒体供給ノズルおよび触媒供給ノズルとなるように交互に構成したことを特徴とする請求項10に記載の固体触媒成分供給装置。

【請求項12】前記触媒供給ノズルの先端面と、不活性媒体供給ノズルの先端面が略同一となるように構成されていることを特徴とする請求項10または11に記載の固体触媒成分供給装置。

【請求項13】前記触媒供給ノズルの先端面が、不活性媒体供給ノズルの先端面より突出するように構成されていることを特徴とする請求項10または11に記載の固体触媒成分供給装置。

【請求項14】前記触媒供給ノズルの先端面が、不活性媒体供給ノズルの先端面より内側に位置するように構成されていることを特徴とする請求項10または11に記載の固体触媒成分供給装置。

【請求項15】請求項7～14のいずれかに記載に固体触媒成分供給装置を有することを特徴とする流動層反応器。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、オレフィンの気相重合方法、固体触媒成分供給装置および流動層反応器に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリオレフィンは、周期率表第IV族遷移金属を含む触媒を用いて、従来一般的に溶液重合あるいは懸濁重合などの液相重合法によって製造されており、たとえばLLDPEは、通常チタン系（チーグラ）触媒を用い、液相重合法によりエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって製造されている。また近年、盛んに研究されているメタロセン系触媒を用いると、重合後に触媒除去操作を省略しうる程高活性でオレフィンを（共）重合させることができる。

【0003】またこのようなポリオレフィンの製造を気相重合法で実施すると、重合後にポリオレフィンを粒子状で得ることができ、重合溶液からの粒子析出工程、粒子分離工程などが不要となり、製造プロセスを簡略化することができるので、オレフィンの気相重合法についても盛んに研究されている。

【0004】オレフィンの気相重合は、一般的に流動層

(3)

特開平10-87729

反応器を用いて、反応器下部から吹き込まれた反応ガス（オレフィン）を含む流動化ガスをガス分散板で均一に分散させることによって、固体触媒成分および生成ポリオレフィンからなる粒子を流動状態に保持しながら行なわれる。

【0005】上記のような気相重合では、固体触媒成分は通常不活性ガスで搬送されて反応器内に供給されるが、流動層内のオレフィンは、反応器内に供給された固体触媒成分と接触すると瞬時に反応を開始する。このため触媒供給口（ノズル）近傍において重合反応が起き、ノズルが閉塞してしまうという問題点があった。

【0006】また気相重合においては、固体触媒成分とオレフィンとが接触時に急激に反応することによって、固体触媒成分が破壊して微粉化したり、流動層内に局部的発熱（ヒートスポット）が発生してポリオレフィンが溶融固化することがあるという問題点がある。特にメタロセン触媒などの高活性触媒を用いた場合にこのような現象を生じやすい。

【0007】このため流動層中の不活性ガス濃度を高くしたり、あるいは触媒活性を低下させたりして、急激な反応を抑制しているが、このような方法では反応器サイズを過大化させてしまうという問題点がある。さらにこの不活性ガスが気相重合条件下で凝縮性である場合には、流動層中の不活性ガス濃度の制御が容易ではなく、流動層中の不活性ガス濃度を制御するために流動層循環ガスの一部を系外へ抜き出さなければならないこともある。

【0008】ところでもし固体触媒成分を、気相重合条件下でガス化しうる不活性媒体でスラリー化して供給すれば、触媒近傍の不活性ガス濃度が高くなることから流動層中の不活性ガス量を低減させることができる。しかしながら固体触媒成分をスラリー化すると触媒活性が不安定になりやすく、場合によっては活性が著しく低下して所望活性が得られないことがある。触媒活性が不安定であると、触媒活性の変動に応じて反応条件を微妙にコントロールしながら重合を安定して行なう必要があるが、安定運転を実施することが困難になることもある。

【0009】このためオレフィンの気相重合において、高活性でかつ一定活性の触媒を、触媒供給ノズルの閉塞を生じることなく流動層に供給することができ、また流動層中に局部的発熱を生じにくく、気相重合を長期間安定して実施しうることができオレフィンの気相重合方法、このような触媒の供給を可能にする触媒供給用ノズルおよび流動層反応器の出現が望まれていた。

【0010】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、高活性触媒を供給しても触媒供給ノズルを閉塞することなく、また流動層中に局部的な反応を生じにくく、気相重合を長期間安定して実施しうることができオレフィンの気相重合方法、このような

オレフィンの気相重合を可能にする触媒供給用ノズルおよび流動層反応器を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本発明に係るオレフィンの気相重合方法は、固体触媒成分を含む重合体粒子が流動状態に保たれている流動層反応器にオレフィンを供給して気相重合反応によってポリオレフィンを製造するに際して、固体触媒成分と液状不活性媒体とを接触させた後10分以内に流動層反応器に供給してオレフィンの重合反応を行なうか、あるいは固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給しながら固体触媒成分を供給口から流動層反応器に供給してオレフィンの重合反応を行なうことを特徴としている。

【0012】上記のように固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給するには、多重管の内管ノズルから固体触媒成分を流動層反応器に供給し、不活性媒体を多重管の外管ノズルから流動層反応器に供給してもよく、固体触媒成分を触媒供給管を介して流動層反応器に供給するとともに、該触媒供給管の先端部に、不活性媒体を不活性媒体供給管から供給してもよい。

【0013】このように不活性媒体を供給する際には、不活性媒体は、ガス、液体またはミストのいずれであってもよい。また固体触媒成分は、通常不活性ガスを搬送ガスとして触媒供給管を介して供給される。

【0014】本発明に係る固体触媒成分供給装置は、オレフィンガスを気相重合させるための流動層反応器に、オレフィン重合用固体触媒成分を供給するためのものであって、前記流動層反応器の周壁に触媒供給口を開設するとともに、前記触媒供給口近傍に不活性媒体供給口を開設して、固体触媒成分とともに不活性媒体を流動層反応器内に供給するように構成したことを特徴としている。

【0015】触媒供給口の周囲に複数の不活性媒体供給口が開設されていてもよい。触媒供給口には触媒供給ノズルが配設されるとともに、不活性媒体供給口には不活性媒体供給ノズルが配設されている。

【0016】また本発明に係る固体触媒成分供給装置は、流動層反応器の周壁に触媒供給口を開設するとともに、前記触媒供給口に多重管ノズルを配設して、該多重管ノズルの内管ノズルから固体触媒成分を、外管ノズルから不活性媒体を供給するように構成されていてもよい。

【0017】上記多重管ノズルの最外管ノズルから最内管ノズルにかけてそれぞれ、不活性媒体供給ノズルおよび触媒供給ノズルとなるように交互に構成されていることが望ましい。

【0018】多重管ノズルでは、触媒供給ノズルの先端面と、不活性媒体供給ノズルの先端面が略同一となるように構成されていてもよく、触媒供給ノズルの先端面が、不活性媒体供給ノズルの先端面より突出するように

(4)

特開平10-87729

構成されていてもよく、触媒供給ノズルの先端面が、不活性媒体供給ノズルの先端面より内側に位置するように構成されていてもよい。

【0019】本発明に係る流動層反応器は、上記のような固体触媒成分供給装置を有することを特徴としている。

【0020】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィンの気相重合方法、触媒供給用ノズルおよび流動層反応器について具体的に説明する。

【0021】なお本発明において、「重合」という語は単独重合のみならず共重合を包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は単独重合体のみならず、共重合体を包含した意味で用いられることがある。

【0022】オレフィンの気相重合法

本発明では、固体触媒成分を含む重合体粒子が流動状態に保たれている流動層反応器にオレフィンを供給して気相重合反応によってポリオレフィンを製造するに際して、固体触媒成分と不活性媒体とを後述するような方法で供給してオレフィンの重合反応を行なっている。

【0023】まず一般的なオレフィンの気相重合プロセスについて図1を参照しながら簡単に説明する。オレフィンをガスブローワ7により流動層反応器1底部の流動化ガス供給口2から多孔板などのガス分散板3を介して反応器1内に連続的に吹き込み、これによって触媒供給口10から反応器1内に供給された固体触媒成分を流動状態に保持し、流動層(反応系)を形成する。

【0024】重合で消費されるオレフィンは任意の場所から補給することができ、たとえばライン8を介して通常ガス状で供給される。上記共重合は必要に応じて水素などの分子量調節剤の存在下に行なうこともでき、任意の場所たとえばライン8から供給することができる。

【0025】流動層において生成したポリオレフィン粒子は、ポリオレフィン回収口4から連続的または断続的に抜き出される。一方上記のような反応器1上部のガス排出口5から排出されたガスは、未反応オレフィンおよび不活性ガスなどを含有しており、循環ライン6からガスブローワ7を介して反応器1に循環される。この際には、排出ガスの重合熱をたとえばブローワ7の下流に配置された熱交換器9で除去してから反応器1に循環させることが好ましく、また該重合熱を利用してライン8から循環ライン6に供給された新たなオレフィンを加熱することもできる。

【0026】上記のようにオレフィンを気相で重合させるに際しては、触媒として平均粒径が5〜300 $\mu$ m程度好ましくは10〜150 $\mu$ m程度の固体触媒成分が用いられる。この触媒およびオレフィンについては詳細を後述する。

【0027】本発明で用いられる不活性媒体としては、

オレフィン重合において不活性であり、かつ気相重合条件下においてはガス状であるものであればよく、具体的には窒素、アルゴン、ネオンなどの不活性ガス、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素を用いることができる。これらを組み合わせて用いることもできる。

【0028】本発明では、このような不活性媒体および固体触媒成分を下記のようにして供給してオレフィンの重合反応を行なっている。

(1) 固体触媒成分と液状不活性媒体とを接触させた後10分以内に流動層反応器に供給してオレフィンの重合反応を行なう。

(2) 固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給しながら固体触媒成分を供給口から流動層反応器に供給してオレフィンの重合反応を行う。

【0029】上記(1)において、固体触媒成分は不活性媒体のスラリーで反応器内に供給される。固体触媒成分と液状不活性媒体とを接触させた後10分以内に反応器に供給しているが、好ましくは5分以内、特に好ましくは30秒以内に反応器に供給すること望ましい。

【0030】スラリー温度は-20〜50℃、好ましくは-10〜40℃、特に好ましくは5〜35℃程度に保つことが望ましい。このような接触時間で供給することができれば、予めスラリーを調整しておいて触媒供給ラインに該スラリーを供給してもよく、またたとえば触媒供給ラインに液状不活性媒体を供給してライン内で固体触媒成分と液状不活性媒体とを接触させてもよい。

【0031】このように固体触媒成分を不活性媒体のスラリーとして供給する場合には、不活性媒体としては、上記に例示したうちでも、イソブタン、ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素が用いられ、特にイソブタン、イソペンタンなどが好ましく用いられる。これらを組み合わせて用いてもよい。

【0032】上記(1)においては不活性媒体を、固体触媒成分1kg当り2〜500kg、好ましくは20〜200kgの量で用いることが望ましい。上記のような接触条件下に固体触媒成分と不活性媒体とを流動層反応器に供給すると、触媒性能が低下することなく固体触媒成分を流動層に供給でき、かつ流動層中の局所的な反応の抑制し、不活性ガス量を低減させることができる。

【0033】上記(2)の供給方法において、固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給するには、固体触媒成分を触媒供給管を介して流動層反応器に供給するとともに、該触媒供給管の先端部に、不活性媒体を不活性媒体供給管から供給することができる。

【0034】このように固体触媒成分と不活性媒体供給口とを供給するに際しては、触媒供給口から反応器内に供給される固体触媒成分と、反応ガス(オレフィン)と

(5)

特開平10-87729

の接触点を囲むように不活性媒体を供給することが好ましい。

【0035】具体的にはたとえば図2に示すように、固体触媒成分を触媒供給管（ノズル）10を介して流動層反応器内に供給し、不活性媒体を、触媒供給管10の上部近傍に設けられた不活性媒体供給管（ノズル）11から噴出させて供給することができる。

【0036】また触媒供給ノズル10近傍には、複数の不活性媒体供給ノズルが設けられていてよく、図3に示すように、触媒供給ノズル10の上部近傍と、下部近傍とに設けられた不活性媒体供給ノズル11a、11bから不活性媒体を噴出させてもよい。

【0037】上記において、不活性媒体供給ノズル先端は、触媒供給ノズル先端10cm以内に位置していることが望ましい。触媒供給ノズル10の内径（ $D_1$ ）は、特に限定されないが通常1～50mmであり、好ましくは3～25mmであることが望ましい。

【0038】不活性媒体供給ノズル11（または11a、11b）の内径（ $D_0$ ）も特に限定されないが、 $D_0/D_1=1.5\sim3$ 程度であることが望ましい。また触媒供給ノズル10の断面積（ $S_1$ ）と、不活性媒体供給ノズル11（11a+11b）の断面積（ $S_0$ ）との比 $S_0/S_1=2.25\sim9$ であることが望ましい。

【0039】また（2）の供給方法において、固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給するには、多重管の内管ノズルから固体触媒成分を流動層反応器に供給し、不活性媒体を多重管の外管ノズルから流動層反応器に供給してもよい。

【0040】多重管は最外管ノズルを不活性媒体供給ノズル11とれば何重管であってもよいが、最外管から内管方向への各管ノズルを順次交互に不活性媒体供給ノズル、触媒供給ノズルとすることが好ましい。

【0041】図4に示す二重管構造のノズルでは、内管ノズル10から固体触媒成分を供給し、外管ノズル11から不活性媒体を供給する。多重管ノズルでは、図4に示すように触媒供給ノズル（内管）の先端面と、不活性媒体供給（外管）ノズルの先端面とは略同一で揃っていてもよく、図5に示すように触媒供給ノズル（内管）10の先端面が不活性媒体供給（外管）ノズル11の先端面よりも突出していてもよく、図6に示すように不活性媒体供給（外管）ノズル11の先端面が触媒供給ノズル（内管）10の先端面よりも突出していてもよい。

【0042】図5および図6において、この突出による先端面のずれ（ $L$ ）は、触媒供給ノズル10の内径（ $D_1$ ）に対して $L/D_1=0.2\sim3$ 程度であることが望ましい。

【0043】二重管構造のノズルでは、触媒供給ノズル10の内径（ $D_1$ ）は、特に限定されないが通常1～50mmであり、好ましくは3～25mmであることが望ましい。

【0044】また多重管構造のノズルでは、触媒供給ノズル10と、不活性媒体供給ノズル11との断面積比 $S_0/S_1$ は、前記と同様に2.25～9であることが望ましい。

【0045】上記（2）の方法により、固体触媒成分の供給口近傍に不活性媒体を供給する際には、不活性媒体としては、上記のうちでも窒素、イソブタン、イソペンタンなど、およびこれらの組み合わせが好ましく用いられ、これらがミスト・ガス混相で供給されることが好ましい。

【0046】このような不活性媒体は、固体触媒成分1kg当たり30～100Nm<sup>3</sup>、好ましくは35～80Nm<sup>3</sup>、特に好ましくは40～60Nm<sup>3</sup>の量で不活性媒体供給管11（あるいは11aと11bとの合計）から供給されることが望ましい。

【0047】また上記（2）の方法において、触媒供給管10からの固体触媒成分の供給は、通常不活性ガスを搬送ガスとして行なわれる。この搬送ガスとしての不活性ガスは、固体触媒成分1kg当たり1～50Nm<sup>3</sup>、好ましくは5～35Nm<sup>3</sup>、特に好ましくは8～20Nm<sup>3</sup>の量で触媒供給管10から供給される。

【0048】上記（2）のうちでは、多重管ノズルを用いることが好ましく、特に図5に示す二重管構造のノズルを用いることが好ましい。多重管ノズルにより、触媒供給ノズルを囲むようにして不活性媒体を供給すれば、触媒供給ノズル近傍でのオレフィンの局所的な重合反応を防止することができ、触媒供給ノズルの閉塞を特に効果的に防止することができる。

【0049】上記のように固体触媒成分と不活性媒体とを供給しながら行なわれる気相重合において、オレフィンとしては具体的に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどの炭素数2～18の $\alpha$ -オレフィン、炭素数2～18のシクロオレフィンをを用いることができる。これらは単独重合させてもよく、共重合させてもよい。

【0050】またオレフィンとともに必要に応じて他の重合性モノマーを共重合させてもよく、たとえばスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸メチル、テトラフルオロエチレン、ビニルエーテル、アクリロニトリルなどのビニル型モノマー類、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ポリエン類、アセチレン、メチルアセチレンなどのアセチレン類、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド類などを共重合させることもできる。

【0051】重合はオレフィンの種類および共重合割合、流動化ガス線速などによっても異なるが、通常重合温度は50～120℃好ましくは60～100℃の範囲内で、重合圧力は常圧～100kg/cm<sup>2</sup>好ましくは常圧

(6)

特開平10-87729

～50 kg/cm<sup>2</sup>の範囲内で行なわれる。流動化ガスは、通常0.4～1.5 m/sec、好ましくは0.6～1.2 m/sec程度の流速で吹き込まれる。

【0052】重合は反応条件の異なる2段以上で行うこともできる。得られるポリオレフィンの分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することができる。また重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができるが、連続式流動層気相重合器を用いて行なうことが好ましい。

【0053】本発明では、固体触媒成分としてチーグラ一型チタン系触媒、フィリップ型酸化クロム触媒などのオレフィン重合用触媒として公知の触媒を広く用いて行なうことができるが、これらのうちでも特に高活性のメタロセン系触媒を用いることが望ましい。

【0054】本発明において好ましく用いられるメタロセン系触媒は、たとえば

【A】周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物、および

【B】(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)有機アルミニウム化合物、および(B-3)メタロセン化合物【A】と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を、粒子状担体化合物と接触させて固体触媒成分として用いられる。

【0055】上記メタロセン化合物【A】は、具体的に次式(i)で示される。



(式中、MはZr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrから選ばれる遷移金属であり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基またはSO<sub>3</sub>R基（ここでRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基）であり、xは遷移金属の原子価である。）

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲン原子、

トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0056】これらの中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子として、具体的にハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、炭素数1～12の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラールキル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基などが挙げられ、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、SO<sub>3</sub>R基としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが挙げられる。

【0057】上記一般式で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0058】メタロセン化合物【A】は2種以上組み合わせて用いることもできる。本発明で用いられる(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のベンゼン可溶性のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-27687号公報に開示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0059】本発明では、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)を2種以上合わせて用いることもできる。本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(B-2)は、たとえば下記一般式(ii)で示される。



(式(ii)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。)

上記一般式(ii)において、R<sup>1</sup>は炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。



(R<sup>1</sup>は上記(ii)と同様であり、Yは-OR<sup>2</sup>基、-OSiR<sup>3</sup><sub>3</sub>基、-OAlR<sup>4</sup><sub>2</sub>基、-NR<sup>5</sup><sub>2</sub>基、-SiR<sup>6</sup><sub>3</sub>基または-N(R<sup>7</sup>)AlR<sup>8</sup><sub>2</sub>基であり、nは1～2であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基

(7)

特開平10-87729

などであり、 $R^5$ は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^6$  および  $R^7$  はメチル基、エチル基などである。）

本発明で用いられる前記メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、EP-A-0468651号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0062】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、 $MgCl_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などを挙げることができる。

【0063】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

【0064】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム(1-カルバドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどを挙げることができる。

【0065】これらは、2種以上組合わせて用いることもできる。本発明では、共触媒成分[B]として、上記のような成分(B-1)、(B-2)および(B-3)から選ばれた少なくとも1種の化合物が用いられ、これらを適宜組合わせて用いることもできる。これらのうちでも共触媒成分[B]として少なくとも(B-2)または(B-3)を用いることが望ましい。

【0066】固体触媒成分は、上記のような触媒成分を粒子状担体化合物と接触させて、担体担持型触媒(固体触媒成分)として用いることが好ましい。担体化合物としては、粒径10~300 $\mu m$ 好ましくは20~200 $\mu m$ の顆粒状ないしは微粒子状固体が用いられる。この担体の比表面積は通常50~1000 $m^2/g$ であり、細孔容積は0.3~2.5 $cm^3/g$ であることが望ましい。

【0067】このような担体としては、多孔質無機酸化物が好ましく用いられ、具体的には $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$ などまたはこれらの混合物、たとえば $SiO_2$

- $MgO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2$ 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2-MgO$ などが用いられる。これらの中では、 $SiO_2$ および/または $Al_2O_3$ を主成分とするものが好ましい。

【0068】上記無機酸化物には少量の $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $KNO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Li_2O$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分が含有されていてもよい。

【0069】また担体として有機化合物を用いることもでき、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~14の $\alpha$ -オレフィンの主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体あるいは共重合体を用いることができる。

【0070】担体と上記各成分の接触は、通常-50~150℃好ましくは-20~120℃の温度で、1分~50時間好ましくは10分~25時間行なうことが望ましいこの接触は、不活性化炭化水素溶媒中で行なうこともできる。

【0071】上記のようにして調製される固体触媒成分は、担体1g当り、メタロセン化合物[A]が遷移金属原子として $5 \times 10^{-6}$ ~ $5 \times 10^{-4}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5}$ ~ $2 \times 10^{-4}$ グラム原子の量で、成分[B]は、担体1g当りアルミニウム原子またはホウ素原子として $10^{-3}$ ~ $5 \times 10^{-2}$ グラム原子好ましくは $2 \times 10^{-3}$ ~ $2 \times 10^{-2}$ グラム原子の量で担持されていることが望ましい。

【0072】さらに本発明では、上記のような固体触媒成分をそのまま重合に用いることができるが、この固体触媒成分にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもできる。

【0073】上記のようなメタロセン系固体触媒成分(またはその予備重合触媒)は、遷移金属/リットル(重合容積)で、通常 $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$ グラム原子/リットル好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-4}$ グラム原子/リットル程度の量で用いられることが望ましい。

【0074】また予備重合触媒を用いるときには成分[B]を用いても用いなくてもよいが、重合系中の遷移金属に対する成分[B]中のアルミニウムまたはホウ素の原子比(A1またはB/遷移金属)で、5~300好ましくは10~200さらに好ましくは15~150となる量で必要に応じて用いることができる。

【0075】固体触媒成分供給装置および流動層反応器  
本発明に係る固体触媒成分供給装置は、オレフィンガスを気相重合させるための流動層反応器に、オレフィン重合用固体触媒成分を供給するためのものであって、流動層反応器の周壁に触媒供給口を開設するとともに、触媒供給口近傍に不活性媒体供給口を開設して、固体触媒成分とともに不活性媒体を流動層反応器内に供給するよう

(8)

特開平10-87729

に構成したことを特徴としている。触媒供給口の周囲に複数の不活性媒体供給口が開設されていてもよい。

【0076】触媒供給口には触媒供給ノズルが配設されるとき、不活性媒体供給口には不活性媒体供給ノズルが配設されている。図2に、このように配設された触媒供給ノズル10と、不活性媒体供給ノズル11とを示す。

【0077】図3には、触媒供給口の周囲に不活性媒体供給口が2ヶ所開設されている態様を示す。図3において、触媒供給ノズル10の上部近傍と、下部近傍とに設けられた不活性媒体供給ノズル11a、11bから不活性媒体を噴出させる。

【0078】上記において、不活性媒体供給ノズル11先端は、触媒供給ノズル10先端10cm以内に位置していることが望ましい。触媒供給ノズル10の内径( $D_1$ )は、特に限定されないが通常1~50mmであり、好ましくは3~25mmであることが望ましい。

【0079】不活性媒体供給ノズル11(または11a、11b)の内径( $D_0$ )も特に限定されないが、 $D_0/D_1=1.5\sim 3$ 程度であることが望ましい。また触媒供給ノズル10の断面積( $S_1$ )と、不活性媒体供給ノズル11(11a+11b)の断面積( $S_0$ )との比 $S_0/S_1=2.25\sim 9$ であることが望ましい。

【0080】また本発明に係る固体触媒成分供給装置は、流動層反応器の周壁に触媒供給口を開設するとともに、前記触媒供給口に多重管ノズルを配設して、該多重管ノズルの内管ノズルから固体触媒成分を、外管ノズルから不活性媒体を供給するように構成されていてもよい。

【0081】上記のような多重管ノズルは、最外管ノズルを不活性媒体供給ノズルとすれば何重管であってもよく、多重管ノズルの最外管ノズルから最内管ノズルにかけてそれぞれ、不活性媒体供給ノズルおよび触媒供給ノズルとなるように交互に構成されていることが望ましい。

【0082】触媒供給口に配設された多重管ノズルが、二重管構造であるときの態様を図4に示す。図4中、内管10は触媒供給ノズルであり、外管11は不活性媒体供給ノズルである。

【0083】多重管ノズルでは、触媒供給ノズル10の先端面と、不活性媒体供給ノズル11の先端面が略同一となるように構成されていてもよく(図4参照)、図5に示すように触媒供給ノズル10の先端面が、不活性媒体供給ノズル11の先端面より突出するように構成されていてもよく、また図6に示すように触媒供給ノズル10の先端面が、不活性媒体供給ノズル11の先端面より内側に位置するように構成されていてもよい。

【0084】このように触媒供給ノズル10の先端面と、不活性媒体供給ノズル11の先端面がずれている場合には、このずれ(L)は、触媒供給ノズル10のノズル

内径( $D_1$ )に対して $L/D_1=0.2\sim 3$ 程度であることが望ましい。

【0085】上記のような二重管構造の触媒供給用ノズルにおいて、触媒供給管10のノズル内径( $D_1$ )は、特に限定されないが通常1~50mmであり好ましくは3~25mmであることが望ましい。

【0086】また触媒供給ノズル10と、不活性媒体供給ノズル11とのノズル断面積比 $S_0/S_1=2.25\sim 9$ であることが望ましい。本発明に係る流動層反応器は、上記のような固体触媒成分供給装置を有することを特徴としている。この流動層反応器は、固体触媒成分供給装置を有すること以外は公知の流動層反応器と同様であり、たとえば図1に示すような構成を有していればよい。

【0087】このような固体触媒成分供給装置を有する流動層反応器においてオレフィンの気相重合を行なうと、高活性触媒であっても触媒供給管のノズル詰まりを生じにくく、オレフィンの気相重合を長期間安定して行なうことができる。

【0088】

【発明の効果】本発明によれば、オレフィンを気相で重合させるに際して高活性触媒を供給しても触媒供給ノズルを閉塞することなく、また流動層中に局所的な反応を生じにくく、長期間安定して運転を実施することができる。

【0089】

【本発明に係る固体触媒成分供給装置および流動層反応器を用いれば、このようなオレフィンの気相重合を容易に行なうことができる。

【0090】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0091】

【実施例1】シリカに、メチルアルミノキサンと、ビス(1,3-*n*-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドとを担持させた固体触媒成分に、エチレンを予備重合させた触媒を用いてエチレンと1-ヘキセンとを共重合させ、メルトフローレート(MFR:ASTM D1238; 190℃、2.16kg荷重下)が0.15g/10分であり、密度が0.924g/cm<sup>3</sup>であり、嵩密度(JIS K6721)が0.45g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ヘキセン共重合体を500kg/hrの量で製造した。

【0092】図3に示す二重管構造の触媒供給ノズル(固体触媒成分供給装置)により、内管から0.1kg/hrの量の固体触媒成分を搬送ガスとして11Nm<sup>3</sup>/hrの量の窒素ガスとともに供給し、外管から15kg/hrの量のi-イソペンタンをミストとして含有する窒素ガスを5Nm<sup>3</sup>/hrの量で供給した。

【0093】上記重合を6ヵ月連続運転することができ、この間、反応器壁へのポリマーの付着および塊状ボ



(9)

特開平10-87729

リマーの生成は認められなかった。

【0094】

【比較例1】実施例1において、触媒供給ノズルの外管から不活性ガスを供給せずに、内管からの固体触媒成分および搬送ガスの供給だけを行って、実施例1と同様の重合を実施したところ、約12時間で触媒供給ノズルに詰まりを生じた。

【0095】

【実施例2】実施例1において、触媒の供給方法を変えた以外は実施例1と同様にしてエチレン・1-ヘキセン共重合体を製造した。

【0096】単管構造の触媒供給ノズルを用い、上記予備重合触媒をi-ペンタンに懸濁して流動層反応器にフィードした。固体触媒成分の供給量は0.1kg/hrであり、i-ペンタンの供給量は15kg/hrであった。

【0097】この方法において、予備重合触媒とi-ペンタンとの接触時間（懸濁時間）は約1分であった。上記重合を6ヵ月連続運転することができ、この間、反応器壁へのポリマーの付着および塊状ポリマーの生成は認められなかった。

【0098】

【比較例2】実施例2において、予備重合触媒とi-ペンタンとの接触時間（懸濁時間）を20分に変えた以外は

実施例2と同様にして重合を実施したところ、約8時間の運転で不安定になり運転を停止した。

【0099】反応器内部を観察すると塊状ポリマーが発生し、分散板が詰まり気味になっており、さらにシート状ポリマーが反応器壁などに多数付着していた。

【図面の簡単な説明】

【図1】流動層反応器を用いるオレフィンの気相重合プロセスを示す。

【図2】本発明に係る固体触媒成分供給装置のノズル部の一態様であり、かつ本発明における固体触媒成分と不活性媒体との供給方法を示す。

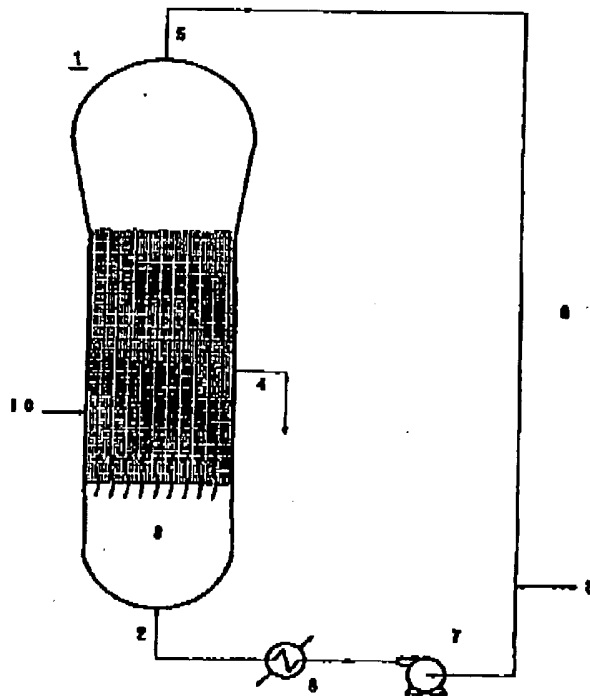
【図3】本発明に係る固体触媒成分供給装置のノズル部の他の態様であり、かつ本発明における固体触媒成分と不活性媒体との供給方法を示す。

【図4】本発明に係る固体触媒成分供給装置のノズル部の他の態様であり、かつ本発明における固体触媒成分と不活性媒体との供給方法を示す。

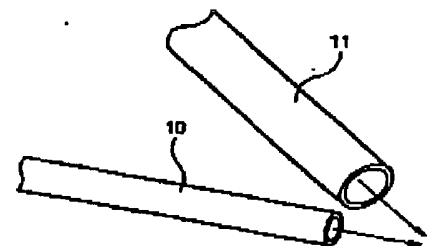
【図5】本発明に係る固体触媒成分供給装置のノズル部の他の態様であり、かつ本発明における固体触媒成分と不活性媒体との供給方法を示す。

【図6】本発明に係る固体触媒成分供給装置のノズル部の他の態様であり、かつ本発明における固体触媒成分と不活性媒体との供給方法を示す。

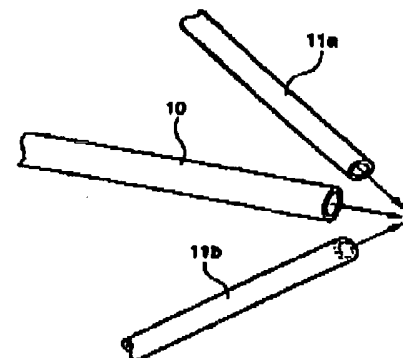
【図1】



【図2】



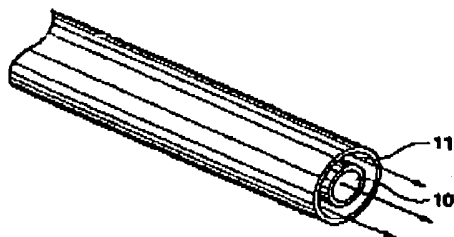
【図3】



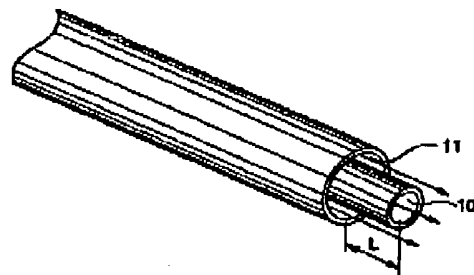
(10)

特開平10-87729

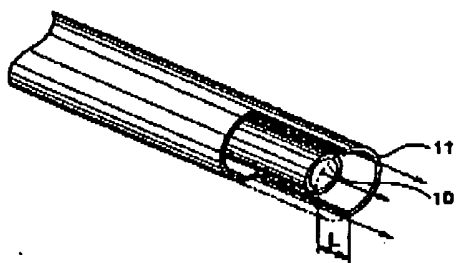
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山 本 良 一  
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化  
学工業株式会社内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087729

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int. Cl.

COBF 10/00  
COBF 2/34

(21)Application number : 08-246704

(71)Applicant :

MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.09.1996

(72)Inventor :

HACHIMORI TOSHIKI

KIOKA MAMORU

MAMIYODA TAKAHIRO

YAMAMOTO RYOICHI

**(54) VAPOR PHASE POLYMERIZATION OF OLEFIN, SOLID CATALYST COMPONENT SUPPLYING DEVICE AND FLUIDIZED BED REACTOR****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for performing a vapor phase polymerization of an olefin capable of performing the vapor phase polymerization stably for a long period of time without clogging a catalyst supplying nozzle even by supplying a highly active catalyst, and hardly generating a local reaction in a fluidized bed, and also provide a nozzle for supplying the catalyst and a fluidized bed reactor enabling such vapor phase polymerization of the olefin.

**SOLUTION:** This method for performing a vapor phase polymerization of an olefin consisting of supplying the olefin into a fluidized bed reactor maintaining polymer particles containing a solid catalyst component in a fluidized state, is to perform the polymerization of the olefin by bringing the solid catalyst component in contact with a liquid inactive medium and supplying them into the fluidized bed within 10min after the contact, or supplying the solid catalyst component from a supplying port therefor into the fluidized bed, while supplying the inactive medium in the vicinity of the supplying port of the catalyst component.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

10.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

lib. kizing

E4

Translation of JP 10087729

page 1

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the vapor-phase-polymerization approach, solid-state catalyst component feeder, and fluidized-bed reactor of an olefin.

[0002]

[Background of the Invention] polyolefine – the [ periodic table ] – using the catalyst containing IV group transition metals, generally it is conventionally manufactured by liquid phase polymerization methods, such as solution polymerization or a suspension polymerization, for example, LLDPE is usually manufactured using the titanium system (Ziegler) catalyst by carrying out copolymerization of ethylene and the with a carbon numbers of four or more alpha olefin by the liquid phase polymerization method. Moreover, if the metallocene system catalyst studied briskly in recent years is used, the polymerization (\*\*) of the olefin can be carried out in high activity, so that catalyst removal actuation can be omitted after a polymerization.

[0003] Moreover, if such polyolefine is manufactured by the vapor-phase-polymerization method, since polyolefine can be obtained by the shape of a particle after a polymerization, the particle deposit process from a polymerization solution, a particle separation process, etc. become unnecessary and a manufacture process can be simplified, it inquires briskly also about the vapor-phase-polymerization method of an olefin.

[0004] The vapor phase polymerization of an olefin is performed by making homogeneity distribute the fluidization gas containing the reactant gas (olefin) generally blown from the reactor lower part using the fluidized-bed reactor with a gas distributor, holding the particle which consists of a solid-state catalyst component and generation polyolefine in the flow condition.

[0005] Although a solid-state catalyst component is usually conveyed with inert gas and it is supplied in a reactor in the above vapor phase polymerizations, if the olefin in the fluid bed contacts the solid-state catalyst component supplied in the reactor, it will start a reaction in an instant. For this reason, the polymerization reaction occurred [ near the catalyst feed hopper (nozzle) ], and there was a trouble that a nozzle will blockade.

[0006] Moreover, in a vapor phase polymerization, when a solid-state catalyst component and an olefin react rapidly at the time of contact, there is a trouble that a solid-state catalyst component may break and carry out pulverization, or local generation of heat (heat spot) occurs, and polyolefine may form a melting lump in the fluid bed. When high activity catalysts, such as a metallocene catalyst, are used especially, it is easy to produce such a phenomenon.

[0007] For this reason, although inert gas concentration in the fluid bed was made high, or catalytic activity was reduced and the rapid reaction is controlled, by such approach, there is a trouble of making reactor size make it excessive. When this inert gas is furthermore condensation nature under vapor-phase-polymerization conditions, in order that control of the inert gas concentration in the fluid bed may control the inert gas concentration in the fluid bed rather than may be easy, a part of fluid bed circulating gas may have to be extracted out of a system.

[0008] By the way, if a solid-state catalyst component is slurred and supplied by the inactive medium which can be gasified under vapor-phase-polymerization conditions, since the inert gas concentration near the catalyst becomes high, the amount of inert gas in the fluid bed can be reduced. However, if a solid-state catalyst component is slurred, catalytic activity will tend to become unstable, depending on the case, activity falls remarkably, and request activity may not be acquired. Although it is stabilized and it is necessary to perform a polymerization, controlling a reaction condition delicately according to fluctuation of catalytic activity as catalytic activity is unstable, it may become difficult to carry out stable operation.

[0009] For this reason, in the vapor phase polymerization of an olefin, it was high activity, and the catalyst of fixed activity could be supplied to the fluid bed, without producing lock out of a catalyst supply nozzle, and it was hard to produce local generation of heat in the fluid bed, and an appearance of the nozzle for catalyst supply and fluidized-bed reactor which enable the vapor-phase-polymerization approach of an olefin that it is stabilized for a long period of time, and a vapor phase polymerization can be carried out, and supply of such a catalyst was desired.

Translation of JP 10087729

page 2

[0010]

[Objects of the Invention] This invention aims at offering the nozzle for catalyst supply and fluidized-bed reactor which make possible the vapor-phase-polymerization approach of an olefin that it is hard to produce a local reaction, and it is stabilized for a long period of time, and a vapor phase polymerization can be carried out in the fluid bed, and the vapor phase polymerization of such an olefin, without blockading a catalyst supply nozzle, even if it is made in view of the above conventional techniques and supplies a high activity catalyst.

[0011]

[Summary of the Invention] The polymer particle containing a solid-state catalyst component supplies an olefin to the fluidized-bed reactor currently maintained at the flow condition, and faces the vapor-phase-polymerization approach of the olefin concerning this invention manufacturing polyolefine by the vapor-phase-polymerization reaction. [ whether within the back 10 part to which the solid-state catalyst component and the liquefied inactive medium were contacted, a fluidized-bed reactor is supplied and the polymerization reaction of an olefin is performed, and ] Or it is characterized by supplying a solid-state catalyst component to a fluidized-bed reactor from a feed hopper, and performing the polymerization reaction of an olefin, supplying an inactive medium near the feed hopper of a solid-state catalyst component.

[0012] In order to supply an inactive medium near the feed hopper of a solid-state catalyst component as mentioned above, while supplying a solid-state catalyst component to a fluidized-bed reactor from the inner-tube nozzle of multiplex tubing, supplying an inactive medium to a fluidized-bed reactor from the outer-tube nozzle of multiplex tubing and supplying a solid-state catalyst component to a fluidized-bed reactor through a catalyst supply pipe, an inactive medium may be supplied to the point of this catalyst supply pipe from an inactive medium supply pipe.

[0013] Thus, in case an inactive medium is supplied, inactive media may be any of gas, a liquid, or Myst. Moreover, a solid-state catalyst component is usually supplied through a catalyst supply pipe by making inert gas into carrier gas.

[0014] The solid-state catalyst component feeder concerning this invention is for supplying the solid-state catalyst component for olefin polymerization to the fluidized-bed reactor for carrying out the vapor phase polymerization of the olefin gas, and it is characterized by having established the inactive medium feed hopper near [ said ] the catalyst feed hopper, and constituting so that an inactive medium may be supplied in a fluidized-bed reactor with a solid-state catalyst component while it establishes a catalyst feed hopper to the peripheral wall of said fluidized-bed reactor.

[0015] Two or more inactive medium feed hoppers may be established around the catalyst feed hopper. While a catalyst supply nozzle is arranged by the catalyst feed hopper, the inactive medium supply nozzle is arranged by the inactive medium feed hopper.

[0016] Moreover, while the solid-state catalyst component feeder concerning this invention establishes a catalyst feed hopper to the peripheral wall of a fluidized-bed reactor, it arranges a multiplex pipe nozzle in said catalyst feed hopper, and the solid-state catalyst component may consist of inner-tube nozzles of this multiplex pipe nozzle so that an outer-tube nozzle to an inactive medium may be supplied.

[0017] It is desirable to be constituted by turns so that it may apply to the maximum inner-tube nozzle from the outermost pipe nozzle of the above-mentioned multiplex pipe nozzle and may become an inactive medium supply nozzle and a catalyst supply nozzle, respectively.

[0018] You may be constituted so that the apical surface of a catalyst supply nozzle and the apical surface of an inactive medium supply nozzle may serve as abbreviation identitas, the apical surface of a catalyst supply nozzle may be constituted so that it may project from the apical surface of an inactive medium supply nozzle, and the apical surface of a catalyst supply nozzle may consist of multiplex pipe nozzles so that it may be located inside the apical surface of an inactive medium supply nozzle.

[0019] The fluidized-bed reactor concerning this invention is characterized by having the above solid-state catalyst component feeders.

[0020]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the vapor-phase-polymerization approach, the nozzle for catalyst supply, and fluidized-bed reactor of the olefin concerning this invention are explained concretely.

[0021] In addition, in this invention, the word of a "polymerization" may be used in the semantics which included not only homopolymerization but copolymerization, and the word of a "polymer" may be used in the semantics which included not only a homopolymer but the copolymer.

[0022] In vapor-phase-polymerization method this invention of an olefin, the polymer particle containing a solid-state catalyst component supplies an olefin to the fluidized-bed reactor currently maintained at the flow condition. It faces manufacturing polyolefine by the vapor-phase-polymerization reaction, and it supplies by approach which mentions a solid-state catalyst component and an inactive medium later, and the polymerization reaction of an olefin is performed.

[0023] It explains briefly, referring to drawing 1 about the vapor-phase-polymerization process of a

Translation of JP 10087729

page 3

general olefin first. An olefin is continuously blown into a reactor 1 through the gas distributors 3, such as a perforated plate, from the fluidization gas supply opening 2 of fluidized-bed reactor 1 pars basilaris ossis occipitalis by the gas blower 7, the solid-state catalyst component supplied by this in the reactor 1 from the catalyst feed hopper 10 is held in the flow condition, and the fluid bed (system of reaction) is formed.

[0024] The olefin consumed by the polymerization can be supplied from the location of arbitration, for example, is usually supplied by the gas through Rhine 8. The above-mentioned copolymerization can also be performed to the bottom of existence of molecular weight modifiers, such as hydrogen, if needed, and can be supplied from the location 8 of arbitration, for example, Rhine.

[0025] The polyolefine particle generated in the fluid bed is extracted continuously or intermittently from the polyolefine recovery opening 4. The gas discharged from the gas exhaust 5 of the reactor 1 above upper parts on the other hand contains an unreacted olefin, inert gas, etc., and circulates from a circulation line 6 to a reactor 1 through the gas blower 7. In this case, after removing the heat of polymerization of an exhaust gas by the heat exchanger 9 arranged on the lower stream of a river of a blower 7, it is desirable to circulate a reactor 1 and it can also heat the new olefin supplied to the circulation line 6 from Rhine 8 using this heat of polymerization.

[0026] It faces carrying out the polymerization of the olefin by the gaseous phase as mentioned above, and mean particle diameter is desirable about 5-300 micrometers as a catalyst, and an about 10-150-micrometer solid-state catalyst component is used. About this catalyst and olefin, a detail is mentioned later.

[0027] As an inactive medium used by this invention, it is inactive in olefin polymerization, and saturated aliphatic hydrocarbon, such as inert gas, such as nitrogen, an argon, and neon, methane, ethane, a propane, butane, an isobutane, a pentane, an isopentane, a hexane, an isohexane, and a cyclohexane, can specifically be used for the bottom of a vapor-phase-polymerization condition that what is necessary is just what is a gas. It can also use combining these.

[0028] In this invention, such an inactive medium and a solid-state catalyst component are supplied as follows, and the polymerization reaction of an olefin is performed.

(1) Within the back 10 part to which the solid-state catalyst component and the liquefied inactive medium were contacted, supply a fluidized-bed reactor and perform the polymerization reaction of an olefin.

(2) Supplying an inactive medium near the feed hopper of a solid-state catalyst component, supply a solid-state catalyst component to a fluidized-bed reactor from a feed hopper, and perform the polymerization reaction of an olefin.

[0029] In the above (1), a solid-state catalyst component is supplied in a reactor by the slurry of an inactive medium. the solid-state catalyst component and the liquefied inactive medium were contacted — back — supplying a reactor within 30 seconds preferably especially less than 5 minutes, although the reactor is supplied within 10 minutes — it is desirable.

[0030] As for slurry temperature, it is preferably desirable to keep it desirable at about 5-35 degrees C especially -10-40 degrees C -20-50 degrees C. As long as it can supply by such contact time, the slurry is prepared beforehand, and this slurry may be supplied to a catalyst supply line, and a liquefied inactive medium may be supplied to for example, a catalyst supply line, and a solid-state catalyst component and a liquefied inactive medium may be contacted in Rhine.

[0031] Thus, when supplying a solid-state catalyst component as a slurry of an inactive medium, as an inactive medium, also while illustrating above, saturated aliphatic hydrocarbon, such as an isobutane, butane, a pentane, an isopentane, a hexane, an isohexane, and a cyclohexane, is used, and an isobutane, an isopentane, etc. are especially used preferably. You may use combining these.

[0032] It is desirable to use preferably 2-500kg per 1kg of solid-state catalyst components of inactive media in the amount of 20-200kg in the above (1). If a solid-state catalyst component and an inactive medium are supplied to the bottom of the above contact conditions at a fluidized-bed reactor, a solid-state catalyst component can be supplied to the fluid bed, and the local reaction in the fluid bed can control, without the catalyst engine performance falling, and the amount of inert gas can be reduced.

[0033] In the supply approach of the above (2), in order to supply an inactive medium near the feed hopper of a solid-state catalyst component, while supplying a solid-state catalyst component to a fluidized-bed reactor through a catalyst supply pipe, an inactive medium can be supplied to the point of this catalyst supply pipe from an inactive medium supply pipe.

[0034] Thus, it is desirable to face to supply a solid-state catalyst component and an inactive medium feed hopper, and to supply an inactive medium so that the point of contact of the solid-state catalyst component supplied in a reactor from a catalyst feed hopper and reactant gas (olefin) may be surrounded.

[0035] As specifically shown in drawing 2, a solid-state catalyst component is supplied in a fluidized-bed reactor through the catalyst supply pipe (nozzle) 10, and an inactive medium is made to blow off from the inactive medium supply pipe (nozzle) 11 in which it was prepared near the upper part of the catalyst

Translation of JP 10087729

page 4

supply pipe 10, and can be supplied.

[0036] Moreover, in about ten catalyst supply nozzle, two or more inactive medium supply nozzles may be prepared, and an inactive medium may be made to blow off from the inactive medium supply nozzles 11a and 11b prepared near the lower part near the upper part of the catalyst supply nozzle 10 for it, as shown in drawing 3.

[0037] As for an inactive medium supply nozzle tip, in the above, it is desirable to be located at the less than 10cm of the tips of a catalyst supply nozzle. As for especially the bore (D1) of the catalyst supply nozzle 10, it is desirable that it is usually 1-50mm although not limited, and it is 3-25mm preferably.

[0038] Although especially the bore (D0) of the inactive medium supply nozzle 11 (or 11a, 11b) is not limited, either, it is desirable that it is D0/about 1= 1.5 to three D, moreover, the ratio of the cross section (S1) of the catalyst supply nozzle 10, and the cross section (S0) of the inactive medium supply nozzle 11 (11a+11b) — it is desirable that it is  $S0/S1=2.25-9$ .

[0039] Moreover, in the supply approach of (2), in order to supply an inactive medium near the feed hopper of a solid-state catalyst component, a solid-state catalyst component may be supplied to a fluidized-bed reactor from the inner-tube nozzle of multiplex tubing, and an inactive medium may be supplied to a fluidized-bed reactor from the outer-tube nozzle of multiplex tubing.

[0040] Although multiplex tubing may be how many-fold tubing as long as it takes the outermost pipe nozzle inactive medium supply nozzle 11, it is desirable to use each pipe nozzle from the outermost tubing to the direction of an inner tube as an inactive medium supply nozzle and a catalyst supply nozzle by turns one by one.

[0041] With the nozzle of the double pipe structure shown in drawing 4, a solid-state catalyst component is supplied from the inner-tube nozzle 10, and an inactive medium is supplied from the outer-tube nozzle 11. As shown in drawing 4, in a multiplex pipe nozzle The apical surface of a catalyst supply nozzle (inner tube), May be equal to the apical surface of an inactive medium supply (outer tube) nozzle in abbreviation identities. As shown in drawing 5, the apical surface of the catalyst supply nozzle (inner tube) 10 may project rather than the apical surface of the inactive medium supply (outer tube) nozzle 11, and as shown in drawing 6, the apical surface of the inactive medium supply (outer tube) nozzle 11 may project rather than the apical surface of the catalyst supply nozzle (inner tube) 10.

[0042] As for gap (L) of the apical surface by this protrusion, in drawing 5 and drawing 6, it is desirable that it is about  $1=0.2$  to three ratio of length to diameter to the bore (D1) of the catalyst supply nozzle 10.

[0043] It is desirable that it is usually 1-50mm although especially the bore (D1) of the catalyst supply nozzle 10 is not limited with the nozzle of double pipe structure, and it is 3-25mm preferably.

[0044] Moreover, as for the area ratios  $S0/S1$  of the catalyst supply nozzle 10 and the inactive medium supply nozzle 11, with the nozzle of multiplex tubing structure, it is desirable that it is 2.25-9 like the above.

[0045] In case an inactive medium is supplied near the feed hopper of a solid-state catalyst component by the approach of the above (2), as an inactive medium, nitrogen, an isobutane, the isopentane of such combination being used preferably and these being supplied by the Mysl-gas mixed phase, etc. are desirable also among the above.

[0046] such an inactive medium — per 1kg of solid-state catalyst components — 30-100Nm<sup>3</sup> — it is preferably desirable 3 and to supply 40-60Nm in the amount of 3 preferably especially from the inactive medium supply pipe 11 (or sum total of 11a and 11b) 35-80Nm.

[0047] Moreover, in the approach of the above (2), supply of the solid-state catalyst component from the catalyst supply pipe 10 is usually performed considering inert gas as carrier gas. the inert gas as this carrier gas — per 1kg of solid-state catalyst components — 1-50Nm<sup>3</sup> — desirable — 5-35Nm<sup>3</sup> — 8-20Nm is especially supplied from the catalyst supply pipe 10 in the amount of 3 preferably.

[0048] Among the above (2), it is desirable to use a multiplex pipe nozzle and it is desirable to use the nozzle of the double pipe structure shown especially in drawing 5. If an inactive medium is supplied by the multiplex pipe nozzle as a catalyst supply nozzle is surrounded, the local polymerization reaction of the olefin near the catalyst supply nozzle can be prevented, and lock out of a catalyst supply nozzle can be prevented especially effectively.

[0049] In the vapor phase polymerization performed while supplying a solid-state catalyst component and an inactive medium as mentioned above, the alpha olefin of the carbon numbers 2-18, such as ethylene, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, and 1-decene, and the cycloolefin of carbon numbers 2-18 can be concretely used as an olefin. Homopolymerization of these may be carried out and they may carry out copolymerization.

[0050] Moreover, copolymerization of other polymerization nature monomers can be carried out if needed with an olefin, for example, copolymerization of the aldehydes, such as acetylene, such as disconjugate polyene, such as conjugated diene [, such as vinyl mold monomers, such as styrene, a vinyl chloride, vinyl acetate, acrylic-acid vinyl a methyl methacrylate tetrafluoroethylene, vinyl ether, and acrylonitrile, a butadiene, and an isoprene ], 1, 4-hexadiene, dicyclopentadiene, and 5-vinyl-2-norbornene, acetylene,

Translation of JP 10087729

page 5

and methylacetylene, and formaldehyde, can be carried out.

[0051] although a polymerization changes with the class of olefin and a copolymerization rate, fluidization gas linear velocity, etc. — usually — polymerization temperature — 50-120 degrees C — desirable — within the limits of 60-100 degrees C — the polymerization pressure force — ordinary pressure - 100kg/cm<sup>2</sup> is preferably performed within the limits of ordinary pressure -50 kg/cm<sup>2</sup>. fluidization gas — usually — 0.4 - 1.5 m/sec — desirable — 0.6 - 1.2 m/sec It blows in with the linear velocity of extent.

[0052] A polymerization can also be performed in two or more steps where reaction conditions differ. The molecular weight of the polyolefine obtained can be adjusted by controlling the amount of the hydrogen (molecular weight modifier) used again by changing polymerization conditions, such as polymerization temperature. Moreover, although a polymerization can be performed also in which approach of a batch process, half-continuous system, and continuous system, it is desirable to carry out using a continuous system fluid bed vapor-phase-polymerization machine.

[0053] Although it can carry out in this invention, using widely a catalyst well-known as catalysts for olefin polymerization, such as a Ziegler type titanium system catalyst and the Philip mold chrome oxide catalyst, as a solid-state catalyst component, it is desirable to use these metallocene system catalyst of especially high activity [ strike ].

[0054] The metallocene system catalyst preferably used in this invention the [ for example, / [A] periodic table ] — the metallocene compound of the transition metals chosen from an IVB group — And [B] (B-1) Organic aluminum oxy compound (B-2), organoaluminium compound, it reaches (B-3). At least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a metallocene compound [A] and forms an ion pair are contacted to a particle-like carrier compound, and it is used as a solid-state catalyst component.

[0055] The above-mentioned metallocene compound [A] is a degree type (I) concretely. It is shown.  $ML_x - (i)$  (M is transition metals chosen from Zr, Ti, Hf, V, Nb, Ta, and Cr among a formula) L other than the ligand which L is a ligand configured in transition metals, and at least one L is a ligand which has a cyclopentadienyl frame, and has a cyclopentadienyl frame it is a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12, an alkoxy group, an aryloxy radical, a trialkylsilyl group, or SO<sub>3</sub> R group (hydrocarbon group of the carbon numbers 1-8 in which R may have substituents, such as a halogen, here), and x is the valence of transition metals.

As a ligand which has a cyclopentadienyl frame For example, a cyclopentadienyl group, a methylcyclopentadienyl radical, A dimethylcyclopentadienyl radical, a trimethylcyclopentadienyl radical, A tetramethylcyclopentadienyl radical, a pentamethylcyclopentadienyl group, Ar: ethylcyclopentadienyl radical, a methylethyl cyclopentadienyl group, A propylcyclopentadienyl radical, a methylpropyl cyclopentadienyl group, A butylcyclopentadienyl radical, a methylbutyl cyclopentadienyl group, Alkylation cyclopentadienyl groups, such as a hexyl cyclopentadienyl group, or an indenyl group, 4, 5 and 6, a 7-tetrahydro indenyl group, a fluorenyl group, etc. can be illustrated. These radicals may be permuted by the halogen atom, the trialkylsilyl group, etc.

[0056] Especially in these, an alkylation cyclopentadienyl group is desirable. As ligands other than the ligand which has a cyclopentadienyl frame, concretely as a halogen A fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are mentioned. As a hydrocarbon group of carbon numbers 1-12 Alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, Cycloalkyl radicals, such as a cyclopentyl group and a cyclohexyl radical, a phenyl group, Aalkyl radicals, such as aryl groups, such as a tolyl group, benzyl, and a neo fill radical, etc. are mentioned. As an alkoxy group A methoxy group, an ethoxy radical, a butoxy radical, etc. are mentioned, as an aryloxy radical, a phenoxy group etc. is mentioned and a p-toluene sulfonate group, a methane sulfonate group, a trifluoromethane sulfonate group, etc. are mentioned as SO<sub>3</sub> R group.

[0057] When the compound expressed with the above-mentioned general formula contains two or more radicals which have a cyclopentadienyl frame, the radicals which have two cyclopentadienyl frames among those may be combined through permutation silylene radicals, such as permutation alkylene groups, such as alkylene groups, such as ethylene and a propylene, isopropylidene, and diphenylmethylenes, a silylene radical or a dimethyl silylene radical, a diphenyl silylene radical, and a methylphenyl silylene radical, etc.

[0058] Two or more sorts of metallocene compounds [A] can be combined, and can also be used. The organic aluminum oxy compound used by this invention (B-1) may be an organic aluminum oxy compound of benzene insolubility which may be aluminoxane of well-known benzene fusibility, and is conventionally indicated by JP.2-27687,A.

[0059] In this invention, two or more sorts can also be used combining an organic aluminum oxy compound (B-1). The organoaluminium compound (B-2) used by this invention is for example, the following general formula (i). It is shown.

[0060]  $R_1nAlX_{3-n} - (i)$  (R<sub>1</sub> is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12 among a formula (i), X is a halogen atom or a hydrogen atom, and n is 1-3.)



Translation of JP 10087729

page 6

The above-mentioned general formula (i) it sets and is R1. It is the hydrocarbon group, for example, the alkyl group, cycloalkyl radical, or aryl group of carbon numbers 1-12, and, specifically, they are a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a pentyl radical, a hexyl group, an octyl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a phenyl group, a tolyl group, etc. [0061] R1nAlY3-n -- (ii) (R1 is the same as that of the above (i)) Y Two -OR, 33 -OSiR(s), 42 -OAlR(s)- 52 NR(s), - It is 63 SiR(s) or 82 -N(R7) AlR(s), and n is 1-2. R2, R3, R4, and R8 A methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a cyclohexyl radical, a phenyl group, etc. -- it is -- R5 -- a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, a phenyl group, a trimethylsilyl radical, etc. -- It is -- R6 And R7 They are a methyl group, an ethyl group, etc.

As a compound (B-3) which reacts with said metallocene compound [A] used by this invention, and forms an ion pair, the Lewis acid, ionicity compound, and carborane compound which were indicated by JP, 1-501950, A, JP, 1-502036, A, JP, 3-179005, A, JP, 3-179006, A, JP, 3-207703, A, JP, 3-207704, A, the EP-A-0488651 [ No. ] official report, etc. can be mentioned.

[0062] as Lewis acid -- triphenyl boron, tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, MgCl2 and aluminum 2O3, and SiO2-aluminum 2O3 etc. -- it can mention.

[0063] As an ionicity compound, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tori n-butyl ammonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, ferro SENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate, etc. can be mentioned.

[0064] As a carborane compound, dodecaborane, 1-KARUBA undeca borane, bis-n-butyl ammonium (1-KARUBE dodeca) borate, Tori n-butyl ammonium (7, 8-JIKARUBA undeca) borate, Tori n-butyl ammonium (trideca hydride-7-KARUBA undeca) borate, etc. can be mentioned.

[0065] Two or more sorts of these can be combined, and can also be used. the components (B-1) above as a cocatalyst component [B] in this invention -- and (B-2) (B-3) -- from -- at least one sort of compounds chosen are used, and it can also use, combining these suitably. among these -- also coming out -- as a cocatalyst component [B] -- at least (B-2) -- or (B-3) using is desirable.

[0066] As for a solid-state catalyst component, it is desirable to contact the above catalyst components to a particle-like carrier compound, and to use them as a support support mold catalyst (solid-state catalyst component). As a carrier compound, 20-200-micrometer granularity or a particle-like solid-state is used preferably the particle size of 10-300 micrometers. The specific surface area of this support is usually 50-1000m2/g, and; as for pore volume, it is desirable that it is 0.3-2.5cm3/g.

[0067] As such support, a porosity inorganic oxide is used preferably. Specifically SiO2, aluminum2O3, MgO, Such mixture, such as ZrO2, TiO2, and B-2s O3, CaO, ZnO, BaO, and ThO2, For example, SiO2-MgO, SiO2-aluminum 2O3 SiO2-TiO2, SiO2-V2O5, SiO2-Cr 2O3, SiO2-TiO2-MgO, etc. are used. In these, what uses SiO2 and/or aluminum 2O3 as a principal component is desirable.

[0068] In the above-mentioned inorganic oxide, carbonates, such as little Na2CO3, K2CO3, CaCO3 and MgCO3, Na2SO4, aluminum2(SO4) 3, BaSO4, KNO3, Mg (NO3)2 and aluminum (NO3)3, Na2O, K2O, and Li2O, the sulfate, the nitrate, and the oxide component may contain.

[0069] Moreover, the polymer or copolymer generated considering the polymer which can also use an organic compound as support, for example, is generated considering the alpha olefin of the carbon numbers 2-14, such as ethylene, a propylene, 1-butene, and 4-methyl-1-pentene, as a principal component (\*\*\*) or a vinyl cyclohexane, and styrene as a principal component can be used.

[0070] -50-150 degrees C of contact of support and each above-mentioned component are usually -20-120 degrees C in temperature preferably, and this contact with desirable carrying out preferably for 10 minutes to 25 hours for 1 minute to 50 hours can also be performed in an inert hydrocarbon solvent.

[0071] The solid-state catalyst component prepared as mentioned above Per 1g of support and a metallocene compound [A] are the amounts of 10-5 - 2x10-4 gram atom preferably as transition-metals atoms 5x10-6 to 5x10 to 4 gram atom. A component [B] Being preferably supported with the amount of 2x10-3 - 2x10-2 gram atom as an aluminum atom or a boron atom per 1g of support 10-3 to 5x10 to 2 gram atom carries out \*\* better, it is, and it is \*\*.

[0072] Furthermore, by this invention, after \*\*\*\* carries out precuring of the olefin to this solid-state catalyst component and remaining as it is and using the above solid-state catalyst components for a polymerization forms a precuring catalyst, it can also use.

[0073] the above metallocene system solid-state catalyst components (or the precuring catalyst) -- transition metals/liter (polymerization volume) -- it is -- usually -- 10-3 gram atom / [ 10-8 - ] liter -- it is desirable to be preferably used in the amount of 10-4 gram atom / [ 10-7 - ] liter extent.

[0074] moreover, the aluminum in a component [ as opposed to / although it is not necessary to use even if it uses a component [B], when using a precuring catalyst / the transition metals in a polymerization system ] [B] or the atomic ratio (aluminum, or B/transition metals) of boron -- 5-300 -- desirable -- 10-200 - - it can use if needed in the amount set to 15-150 still more preferably.

[0075] The solid-state catalyst component feeder concerning a solid-state catalyst component feeder and

Translation of JP 10087729

page 7

fluidized-bed reactor this invention is for supplying the solid-state catalyst component for olefin polymerization to the fluidized-bed reactor for carrying out the vapor phase polymerization of the olefin gas, and it is characterized by having established the inactive medium feed hopper near the catalyst feed hopper, and constituting so that an inactive medium may be supplied in a fluidized-bed reactor with a solid-state catalyst component while it establishes a catalyst feed hopper to the peripheral wall of a fluidized-bed reactor. Two or more inactive medium feed hoppers may be established around the catalyst feed hopper.

[0076] While a catalyst supply nozzle is arranged by the catalyst feed hopper, the inactive medium supply nozzle is arranged by the inactive medium feed hopper. The catalyst supply nozzle 10 arranged in drawing 2 in this way and the inactive medium supply nozzle 11 are shown.

[0077] The mode by which two inactive medium feed hoppers are established around the catalyst feed hopper is shown in drawing 3. An inactive medium is made to blow off from the inactive medium supply nozzles 11a and 11b prepared near the lower part near the upper part of the catalyst supply nozzle 10 in drawing 3.

[0078] As for inactive medium supply nozzle 11 tip, in the above, it is desirable to be located at less than 10cm of catalyst supply nozzle 10 tips. As for especially the bore (D1) of the catalyst supply nozzle 10, it is desirable that it is usually 1-50mm although not limited, and it is 3-25mm preferably.

[0079] Although especially the bore (D0) of the inactive medium supply nozzle 11 (or 11a, 11b) is not limited, either, it is desirable that it is D0/about 1= 1.5 to three D. moreover, the ratio of the cross section (S1) of the catalyst supply nozzle 10, and the cross section (S0) of the inactive medium supply nozzle 11 (11a+11b) — it is desirable that it is  $S0/S1=2.25-9$ .

[0080] Moreover, while the solid-state catalyst component feeder concerning this invention establishes a catalyst feed hopper to the peripheral wall of a fluidized-bed reactor, it arranges a multiplex pipe nozzle in said catalyst feed hopper, and the solid-state catalyst component may consist of inner-tube nozzles of this multiplex pipe nozzle so that an outer-tube nozzle to an inactive medium may be supplied.

[0081] As for the above multiplex pipe nozzles, it is desirable to be constituted by turns so that you may be an inactive medium supply nozzle, then how many-fold tubing, the outermost pipe nozzle may be applied to the maximum inner-tube nozzle from the outermost pipe nozzle of a multiplex pipe nozzle and it may become an inactive medium supply nozzle and a catalyst supply nozzle, respectively.

[0082] The multiplex pipe nozzle arranged by the catalyst feed hopper shows the mode at the time of being double pipe structure to drawing 4. Among drawing 4, an inner tube 10 is a catalyst supply nozzle, and an outer tube 11 is an inactive medium supply nozzle.

[0083] You may consist of multiplex pipe nozzles so that the apical surface of the catalyst supply nozzle 10 and the apical surface of the inactive medium supply nozzle 11 may serve as abbreviation identifiers (refer to drawing 4). As shown in drawing 5, the apical surface of the catalyst supply nozzle 10 may be constituted so that it may project from the apical surface of the inactive medium supply nozzle 11. Moreover, as shown in drawing 6, the apical surface of the catalyst supply nozzle 10 may be constituted so that it may be located inside the apical surface of the inactive medium supply nozzle 11.

[0084] Thus, when the apical surface of the catalyst supply nozzle 10 and the apical surface of the inactive medium supply nozzle 11 have shifted, it shifts and this thing [ that it is about 1= 0.2 to three ratio of length to diameter to the nozzle bore (D1) of the catalyst supply nozzle 10 ] of (L) is desirable.

[0085] In the nozzle for catalyst supply of the above double pipe structures, although especially the nozzle bore (D1) of the catalyst supply pipe 10 is not limited, it is desirable that it is usually 1-50mm, and is 3-25mm preferably.

[0086] Moreover, it is desirable that it is nozzle area ratio  $S0/S1=2.25-9$  of the catalyst supply nozzle 10 and the inactive medium supply nozzle 11. The fluidized-bed reactor concerning this invention is characterized by having the above solid-state catalyst component feeders. Except having a solid-state catalyst component feeder, this fluidized-bed reactor is the same as a well-known fluidized-bed reactor, for example, should just have the configuration as shown in drawing 1.

[0087] If the vapor phase polymerization of an olefin is performed in the fluidized-bed reactor which has such a solid-state catalyst component feeder, even if it is a high activity catalyst, it is hard to produce nozzle plugging of a catalyst supply pipe, and it is stabilized for a long period of time, and the vapor phase polymerization of an olefin can be performed.

[0088]

[Effect of the Invention] Without according to this invention, blockading a catalyst supply nozzle, even if it faces carrying out the polymerization of the olefin by the gaseous phase and supplies a high activity catalyst, in the fluid bed, it is hard to produce a local reaction and can operate by being stabilized for a long period of time.

[0089] If the solid-state catalyst component feeder and fluidized-bed reactor concerning this invention are used, the vapor phase polymerization of such an olefin can be performed easily.

[0090]

Translation of JP 10087729

page 8

[Example] Next, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

[0091]

[Example 1] For the solid-state catalyst component which made the silica support methyl aluminoxane and screw (1, 3-n-butyl methylcyclopentadienyl) zirconium dichloride Copolymerization of ethylene and the 1-hexene is carried out using the catalyst to which precuring of the ethylene was carried out. Melt flow rate (1238; 190 degrees C of MFR-ASTM D) the bottom of 2.16kg load - 0.15g / 10 minutes - it is - a consistency - 0.924 g/cm<sup>3</sup> it is - bulk density (JIS K6721) - 0.45 g/cm<sup>3</sup> it is - ethylene and 1-hexene copolymer were manufactured in the amount of 500 kg/hr.

[0092] By the catalyst supply nozzle (solid-state catalyst component feeder) of the double pipe structure shown in drawing 3, 11Nm was supplied with the nitrogen gas of the amount of 3/hr from the inner tube by having made the solid-state catalyst component of the amount of 0.1 kg/hr into carrier gas, and 5Nm of nitrogen gas which contains i-isopentane of the amount of 15 kg/hr as Myst from an outer tube was supplied in the amount of 3/hr.

[0093] Continuous running of the above-mentioned polymerization could be carried out for six months, and adhesion of a polymer in a reactor wall and generation of a massive polymer were not accepted in the meantime.

[0094]

[The example 1 of a comparison] In the example 1, when only supply of the solid-state catalyst component from an inner tube and carrier gas was performed and the same polymerization as an example 1 was carried out, without supplying inert gas from the outer tube of a catalyst supply nozzle, plugging was produced for the catalyst supply nozzle in about 12 hours.

[0095]

[Example 2] In the example 1, ethylene and 1-hexene copolymer were manufactured like the example 1 except having changed the supply approach of a catalyst.

[0096] Using the catalyst supply nozzle of single tubing structure, the above-mentioned precuring catalyst was suspended in i-pentane, and feed was carried out to the fluidized-bed reactor. The amount of supply of a solid-state catalyst component was 0.1 kg/hr, and the amount of supply of i-pentane was 15 kg/hr.

[0097] In this approach, the contact time (suspension time amount) of a precuring catalyst and i-pentane was about 1 minute. Continuous running of the above-mentioned polymerization could be carried out for six months, and adhesion of a polymer in a reactor wall and generation of a massive polymer were not accepted in the meantime.

[0098]

[The example 2 of a comparison] In the example 2, except having changed the contact time (suspension time amount) of a precuring catalyst and i-pentane in 20 minutes, when the polymerization was carried out like the example 2, it became unstable by operation of about 8 hours, and operation was suspended.

[0099] If the interior of a reactor is observed, a massive polymer will occur, and a distributor is got blocked, it has become feeling, and many sheet-like polymers had adhered to the reactor wall etc. further.

## CLAIMS

### [Claim(s)]

[Claim 1] The vapor-phase-polymerization approach of the olefin characterized by for the polymer particle containing a solid-state catalyst component supplying an olefin to the fluidized-bed reactor currently maintained at the flow condition, facing manufacturing polyolefine by the vapor-phase-polymerization reaction, supplying a fluidized-bed reactor within the back 10 part to which the solid-state catalyst component and the liquefied inactive medium were contacted, and performing the polymerization reaction of an olefin.

[Claim 2] The vapor-phase-polymerization approach of the olefin characterized by supplying a solid-state catalyst component to a fluidized-bed reactor from a feed hopper, and performing the polymerization reaction of an olefin while an olefin is supplied to the fluidized-bed reactor currently maintained at the flow condition, and the polymer particle containing a solid-state catalyst component faces manufacturing polyolefine and supplies an inactive medium near the feed hopper of a solid-state catalyst component by the vapor-phase-polymerization reaction.

[Claim 3] The vapor-phase-polymerization approach of the olefin according to claim 2 characterized by supplying a solid-state catalyst component to a fluidized-bed reactor from the inner-tube nozzle of multiplex tubing, supplying an inactive medium to a fluidized-bed reactor from the outer-tube nozzle of multiplex tubing, and supplying an inactive medium near the feed hopper of a solid-state catalyst component.

[Claim 4] The vapor-phase-polymerization approach of the olefin according to claim 2 characterized by

Translation of JP 10087729

page 9

supplying an inactive medium to the point of this catalyst supply pipe from an inactive medium supply pipe, and supplying an inactive medium to it near the feed hopper of a solid-state catalyst component while supplying a solid-state catalyst component to a fluidized-bed reactor through a catalyst supply pipe. [Claim 5] An inactive medium is the vapor-phase-polymerization approach of the olefin according to claim 2 to 4 characterized by being gas, a liquid, or a gas.

[Claim 6] The vapor-phase-polymerization approach of the olefin according to claim 2 to 4 characterized by supplying a solid-state catalyst component through a catalyst supply pipe by making inert gas into carrier gas.

[Claim 7] The solid-state catalyst component feeder which is a solid-state catalyst component feeder for supplying the solid-state catalyst component for olefin polymerization to the fluidized-bed reactor for carrying out the vapor phase polymerization of the olefin gas, and is characterized by having established the inactive medium feed hopper near [ said ] the catalyst feed hopper, and constituting so that an inactive medium may be supplied in a fluidized-bed reactor with a solid-state catalyst component while establishing a catalyst feed hopper to the peripheral wall of said fluidized-bed reactor.

[Claim 8] The solid-state catalyst component feeder according to claim 7 characterized by establishing two or more inactive medium feed hoppers around said catalyst feed hopper.

[Claim 9] The solid-state catalyst component feeder according to claim 7 or 8 characterized by the inactive medium supply nozzle being arranged by the inactive medium feed hopper while a catalyst supply nozzle is arranged by said catalyst feed hopper.

[Claim 10] The solid-state catalyst component feeder which is a solid-state catalyst component feeder for supplying the solid-state catalyst component for olefin polymerization to the fluidized-bed reactor for carrying out the vapor phase polymerization of the olefin gas, arranges a multiplex pipe nozzle in said catalyst feed hopper, and is characterized by constituting a solid-state catalyst component so that an outer-tube nozzle to an inactive medium may be supplied from the inner-tube nozzle of this multiplex pipe nozzle while establishing a catalyst feed hopper to the peripheral wall of said fluidized-bed reactor.

[Claim 11] The solid-state catalyst component feeder according to claim 10 characterized by constituting by turns so that it may apply to the maximum inner-tube nozzle from the outermost pipe nozzle of said multiplex pipe nozzle and may become an inactive medium supply nozzle and a catalyst supply nozzle, respectively.

[Claim 12] The solid-state catalyst component feeder according to claim 10 or 11 characterized by being constituted so that the apical surface of said catalyst supply nozzle and the apical surface of an inactive medium supply nozzle may serve as abbreviation identities.

[Claim 13] The solid-state catalyst component feeder according to claim 10 or 11 characterized by constituting the apical surface of said catalyst supply nozzle so that it may project from the apical surface of an inactive medium supply nozzle.

[Claim 14] The solid-state catalyst component feeder according to claim 10 or 11 characterized by constituting the apical surface of said catalyst supply nozzle so that it may be located inside the apical surface of an inactive medium supply nozzle.

[Claim 15] The fluidized-bed reactor characterized by having a solid-state catalyst component feeder in a publication at either of claims 7-14.

Translation of JP 10087729

page 10

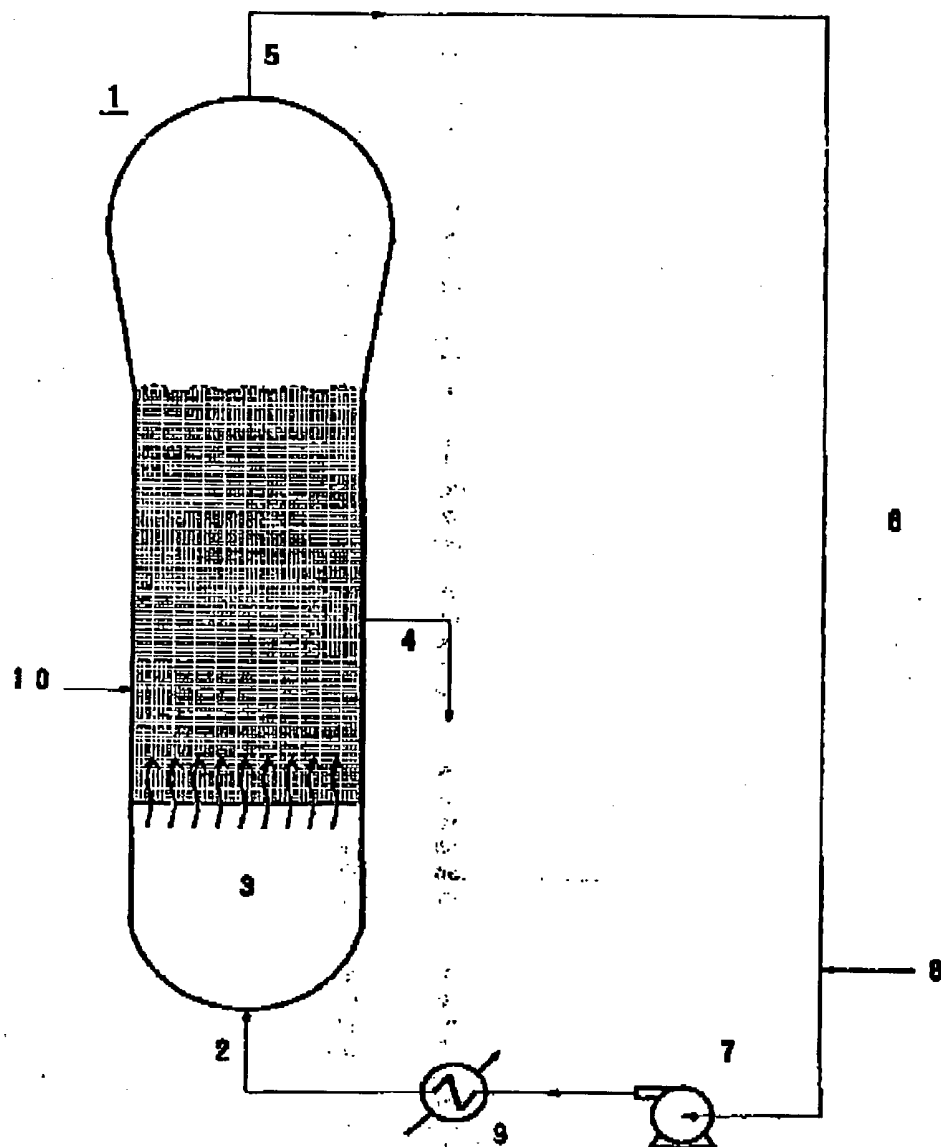


Fig. 1

Translation of JP 10087729

page 11

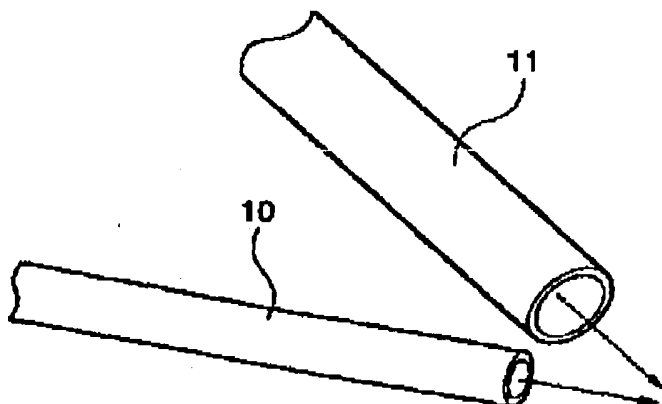


Fig. 2

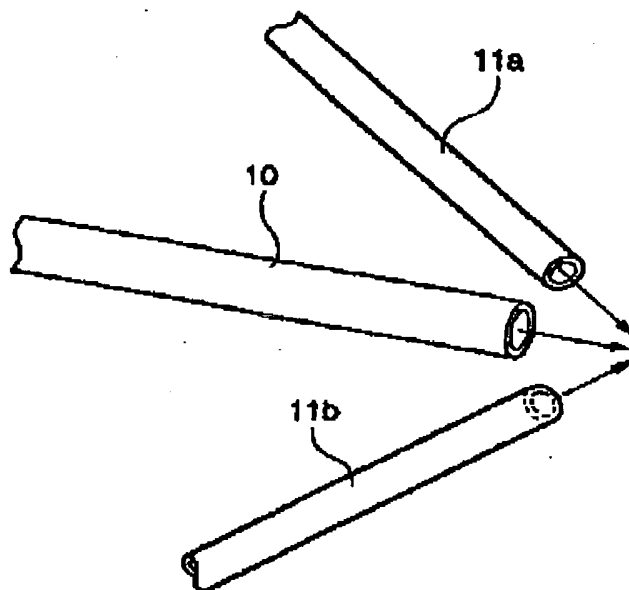


Fig. 3

Translation of JP 10087729

page 12

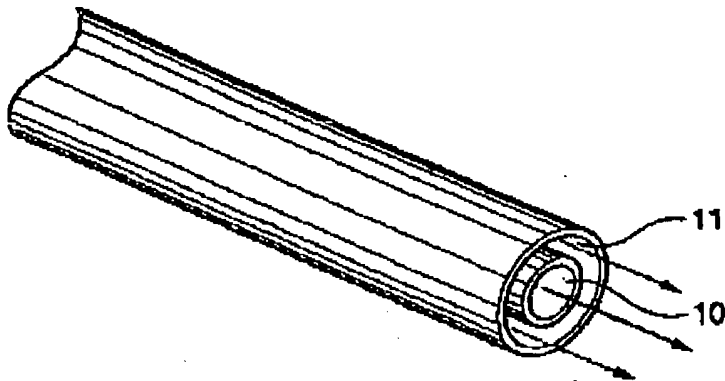


Fig. 4

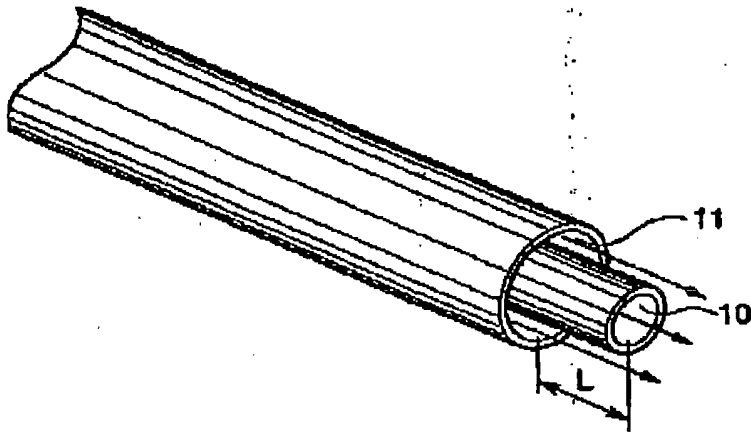


Fig. 5

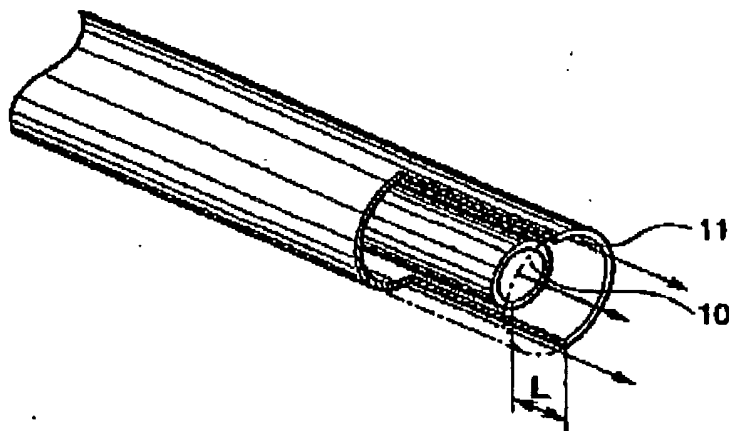


Fig. 6